

TRANSPARENT, HEAT- AND IMPACT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP60120734
 Publication date: 1985-06-28
 Inventor(s): OOTANI IKUJI; others: 01
 Applicant(s): ASAHI KASEI KOGYO KK
 Requested Patent: ☐ JP60120734
 Application Number: JP19830227989 19831202
 Priority Number(s):
 IPC Classification: C08L25/02 ; C08L33/12
 EC Classification:
 Equivalents: JP1417175C, JP62025700B

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition which is excellent in transparency and heat, impact and oil resistances and can be inexpensively supplied, by mixing a specified graft copolymer with a matrix polymer.
CONSTITUTION: A resin composition comprising 5-50wt% (A) graft copolymer obtained by graft-polymerizing an aromatic vinyl compound and an alkyl methacrylate with a rubber comprising polybutadiene or a butadiene copolymer containing at least 60wt% butadiene units and 95-50wt% (B) matrix polymer which comprises 20-89.5wt% methyl methacrylate units, 5-74.5wt% six-membered ring acid anhydride units of the formula (wherein R1 and R2 are each methyl or H), 5-69.5wt% aromatic vinyl compound units, and 0.5-20wt% (meth)acrylic acid units and which has a viscosity as measured in a 10wt% MEK solution at 25 deg.C of 3-20cP. The refractive index of the copolymer A should be equal to that of polymer B.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-120734

⑬ Int. Cl. 1

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月28日

C 08 L 25/02

7016-4J

33/12

7142-4J

// C 08 F 212/06

220/14

(C 08 L 25/02
51:04)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-227989

⑰ 出 願 昭58(1983)12月2日

⑱ 発 明 者 大 谷 郁 二 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 水 谷 啓 志 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

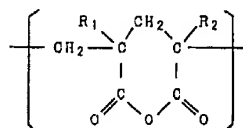
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A)ポリブタジエン又はブタジエン単位60重量%以上を含むブタジエン共重合体から成るゴムに、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルとをグラフト重合して得られたグラフト共重合体5～50重量%と、(B)マトリックスポリマー95～50重量%とから成り、該マトリックスポリマーが(1)メタクリル酸メチル単位20～89.5重量%、(2)一般式

(式中のR₁及びR₂はメチル基又は水素原子で

ある)。

で表わされる六員環酸無水物単位5～74.5重量%、(3)芳香族ビニル化合物単位5～69.5重量%及び(4)アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位0.5～20重量%から成る共重合体であつて、該マトリックスポリマーの濃度10重量%のメチルエチルケトン溶液の温度25℃における粘度が3～20センチポイズであり、かつ前記のグラフト共重合体とマトリックスポリマーのそれぞれの屈折率が実質上同一であることを特徴とする透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物、さらに詳しくいえば、透明性に優れかつ極めて良好な耐熱変形性と耐熱分解性を有する、特定のグラフト共重合体とマトリックスポリマーとから成る耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

近年、弱電部品あるいは工業部品などの各種用

途において、優れた耐熱性、耐衝撃性及び耐油性
を有し、その上透明であり、かつ安価な樹脂の要
求が特に強くなりつつある。

現在市販されている樹脂の中で、無色透明であ
つて機械的強度と耐熱性の優れた代表的な樹脂と
しては、ポリカーボネートが知られている。しか
しながらこの樹脂はエンジニアリング樹脂であり
高価なため汎用には至っていない。

最近、メタクリル酸メチル樹脂の透明性、耐油
性及び耐熱性を維持し、ゴム補強により耐衝撃性
を加えた耐衝撃性メタクリル酸メチル樹脂(HI-
PMMA)が市販されはじめたが、このものは耐熱
性に劣る欠点を有している。

また、グラフト共重合体の屈折率と、マトリッ
クスポリマーの屈折率とが一致することにより透
明性を有する透明MBS樹脂や透明ABS樹脂は、古
くから安価に市販されているが、耐熱性に劣るた
め、広く使用されるに至っていない。

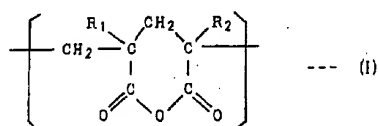
他方、ガラス繊維を加えることにより、耐熱性
と耐衝撃性を向上させ、さらにガラス繊維の屈折

率と樹脂の屈折率とを一致させるように工夫する
ことにより、かなり透明な熱可塑性樹脂を得るこ
とができる(特開昭56-98251号公報)。しか
しながら、この方法による透明性は完全なもので
なくて限界があり、広く利用されるに至ってい
ない。

本発明者らは、このような事情のもとで、透明
性、耐熱性、耐衝撃性及び耐油性に優れ、かつ安
価に供給しうる熱可塑性樹脂組成物を開発すべく
鋭意研究を重ねた結果、グラフトゴム補強樹脂と
特定の六員環酸無水物単位を所定量含有する共重
合体とを組み合わせ、該グラフトゴム補強樹脂の
屈折率と該共重合体の屈折率とを実質上同一とす
ることにより、その目的を達成しうることを見出
し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つ
た。

すなわち、本発明は、(A)ポリブタジエン又はブ
タジエン単位60重量%以上を含有するブタジエ
ン共重合体から成るゴムに、芳香族ビニル化合物
とメタクリル酸アルキルエステルとをグラフト重

合して得られたグラフト共重合体5~50重量%
と、(B)マトリックスポリマー95~50重量%と
から成り、該マトリックスポリマーが(1)メタクリ
ル酸メチル単位20~89.5重量%、(2)一般式



(式中のR₁及びR₂はメチル基又は水素原子であ
る)

で表わされる六員環酸無水物単位5~74.5重量
%、(3)芳香族ビニル化合物単位5~59.5重量%
及び(4)アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその
両方の単位0.5~20重量%から成る共重合体で
あつて、該マトリックス部の濃度10重量%のメ
チルエチルケトン溶液の温度25℃における粘度
が3~20センチポイズであり、かつ前記のグラ
フト共重合体とマトリックスポリマーのそれぞれ
の屈折率が実質上同一であることを特徴とする透

明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物を提供するものであ
る。

本発明の特徴は、特定の共重合体から成るマト
リックスポリマーにより耐熱性と耐油性が向上し、
かつ特定のグラフト共重合体により耐衝撃性が向
上し、さらに前記のマトリックスポリマーとグラ
フト共重合体双方の屈折率を合わせるように工夫
することにより透明性が向上した樹脂組成物を得
ることにある。

このようにして得られた樹脂組成物は、温度
100℃の熱水中に放置しても透明性を失わないと
いう驚くべき性能を有している。

本発明の樹脂組成物における(A)成分のグラフト
共重合体に用いるゴム成分としては、ポリブタジ
エンが一般的であり、このゴム成分の屈折率を変
動させる方法としては、ブタジエンを主体としこ
れに他の単量体をランダムに又はブロック的に共
重合させるのがよい。すなわち、ポリブタジエン
より屈折率を高める場合には、芳香族ビニル化合
物をブタジエンに共重合させ、他方ポリブタジエ

ンより屈折率を低くする場合には、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルをブタジエンに共重合させればよい。また不飽和ニトリル単量体をブタジエンに共重合させる場合もある。

このようにして得られたブタジエン共重合体は、本発明樹脂組成物の耐衝撃性を高める役目を果たすためには、それに含まれるブタジエン単位が60重量%以上であることが必要である。このブタジエン単位が60重量%未満の場合は該樹脂組成物の耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が低下する。

前記ゴム成分にグラフト重合する各単量体の役目は、該ゴム成分とマトリックスポリマーとの親和性を向上させ、かつ該ゴム成分の屈折率をマトリックスポリマーの屈折率に合わせることである。

該ゴム成分にグラフト重合する単量体としては、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルが主体であつて、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルとの好ましい使用割合

は、重量基準で1:9ないし9:1の範囲である。

前記芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンなどが用いられるが、これらの中でスチレンが最も好ましい。またメタクリル酸アルキルエステルとしてはメタクリル酸メチルが最も好適である。さらに、ゴム成分のマトリックスポリマーに対する親和性をより向上させることを目的として、前記の芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルに加え、それらと共重合可能な他の1種又は2種以上の単量体を用いる場合がある。しかしこの場合、他の単量体の量は、前記の芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルの合計100重量部に対し30重量部以下である。この共重合可能な単量体としては、例えばアクリロニトリルやメタクリロニトリルのような不飽和ニトリル、アクリル酸やメタクリル酸のような不飽和カルボン酸などが挙げられる。

このようにして得られたグラフト共重合体のグラフト率(枝部分/幹部分重量比 $\times 100\%$)は一

般的には20~120%、好ましくは30~100%の範囲である。

本発明樹脂組成物における(B)成分のマトリックスポリマーは、(1)メタクリル酸メチル単位、(2)前記一般式(I)で表わされる六員環酸無水物単位、(3)芳香族ビニル化合物単位及び(4)アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位から成る共重合体であつて、該樹脂組成物の耐熱性、耐油性及び成形加工性に大きな影響を与える。

この共重合体における(4)単位のメタクリル酸メチル単位は耐油性を向上させる役割を果たすものであつて、該共重合体中20~89.5重量%の範囲で含有することが必要である。この量が20重量%未満では耐油性を十分に向上させることができないし、また89.5重量%を超えると耐熱性の向上が不十分となり、かつ成形加工性が低下する。

次に、(2)単位の前記一般式(I)で示される六員環酸無水物は耐熱性を向上させる役割を果たすものであり、驚くべきことに耐熱変形性の向上と同時に熱安定性をも向上させる作用を有する。この(2)

単位の含有量は該共重合体に対して5~74.5重量%の範囲内にいることが必要である。この量が5重量%未満では耐熱変形性と耐熱安定性の向上が十分でなく、また74.5重量%を超えると該樹脂組成物の加熱溶融粘度が著しく上昇して成形加工性が低下する。

(2)単位の芳香族ビニル化合物単位は、主として成形加工性を向上させる役割を果たすものであり、その場合芳香族ビニル化合物単位としてはスチレン単位が最も好ましい。また、成形加工性と同時に耐熱性を向上させるために、芳香族ビニル化合物単位として、例えば α -メチルスチレン単位、 p -メチルスチレン単位、2,4-ジメチルスチレン単位、 p -tert-ブチルスチレン単位を含有させることもできる。該共重合体中のこれらの芳香族ビニル化合物単位の含有量は5~69.5重量%の範囲である。この量が5重量%未満では成形加工性が不十分となつて好ましくなく、また69.5重量%を超えると耐油性の低下が著しくなつて好ましくない。

さらに(イ)単位のアクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位は耐熱性向上の役割を果たすものであつて、特に(ロ)単位の六員環酸無水物単位の補助的な効果を示すものである。該共重合体中のこの(イ)単位の含有量は0.5~20重量%の範囲である。この量が0.5重量%未満では(ロ)単位を補助する耐熱性向上の役割が十分でなくなり、また20重量%を超えると熱安定性が低下し、成形加工時にガス発生が著しくなつて好ましくない。

このように(イ)、(ロ)、(イ)及び(イ)の各単位はそれぞれの役割を果たしているが、同時にマトリックスポリマーの屈折率を調節するために、それぞれの含有量の組合せが適宜選択される。例えば該マトリックスポリマーの屈折率を上げるときは、芳香族ビニル化合物単位量を増加させ、一方該屈折率を下げるときは、メタクリル酸メチル単位量を増加させる。

本発明の樹脂組成物においては、(A)成分のグラフト共重合体の屈折率と(ロ)成分のマトリックスポリマーの屈折率とを合わせることが必要であつて、

それらの屈折率の差が0.01以下の場合、該樹脂組成物の透明性は優れたものになり、その差が0.005以下の場合、特にその透明性は一段と優れたものになる。

また、本発明の樹脂組成物においては(ロ)成分のマトリックスポリマーの分子量が特定の範囲内にあることが必要である。すなわち該マトリックスポリマーの濃度10重量%のメチルエチルケトン溶液の温度25℃における粘度が3~20センチポイズの範囲内にあることが必要である。この粘度が3センチポイズ未満では該樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、また20センチポイズを超えると高温溶融時の流動性が低下して成形加工性が不満足なものとなる。

本発明の樹脂組成物の製造については、通常のラジカル重合法がすべて使用されるが、特に(A)成分のグラフト共重合体は乳化重合法で製造するのが好ましく、一方(ロ)成分のマトリックスポリマーは特に連続塊状重合法で製造することが望ましい。さらに該マトリックスポリマーにおける各単

量単位量の均一化を図るために重合器は完全混合型が好ましい。該グラフト共重合体の製造には乳化重合法が好ましく用いられるが、塊状重合法も用いることができ、この場合ゴムのグラフト化とゴムの分散粒子形成及びマトリックスポリマーの共重合体生成は通常の連続塊状重合法が用いられる。(A)成分のグラフト共重合体を乳化重合法で得る場合、いつたん固形物としてグラフト共重合体を得、これと(ロ)成分のマトリックスポリマー共重合体固形物とを溶融混合し、最終的に目的とする樹脂組成物を得る。この場合、通常単軸又は二軸の押出機が用いられる。

このようにして得られた樹脂組成物はグラフト共重合体とマトリックスポリマーとのブレンド体であり、ゴム相が架橋体を形成していることを利用し、該グラフト共重合体をアセトン不溶部として、アセトンに可溶なマトリックスポリマーと分離することができる。この場合、まず樹脂組成物を粉体とし、アセトンを加えて十分に振とうしたのち、遠心分離機を用いて不溶部と可溶部とを分

離する。次いで不溶部にアセトンを加え前記操作をくり返す。最終的に得られた不溶部はアセトンを含有しているので、常温減圧乾燥機で十分に乾燥させて秤量する。一方アセトン可溶部はアセトンを蒸発させ、残留物として得ることができる。各部重量測定後、それぞれの屈折率の測定及び組成分析を行うことができる。特にアセトン可溶部については、次の方法で組成を定量分析することが望ましい。すなわち一定濃度のアセトン溶液について、カセイアルカリ滴定によりアクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位量を測定し、紫外分光光度計により芳香族ビニル化合物単位量を求める。またメタクリル酸メチル単位量と六員環酸無水物単位量は赤外分光光度計により測定する。六員環酸無水物単位の 1800 cm^{-1} 及び 1760 cm^{-1} の吸収は他のカルボン酸単位やカルボン酸エステル単位のものから区別される。

本発明の透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物は、ABS樹脂やMBS樹脂と同等の耐衝撃性と耐油性を有し、その上透明性に優れ、かつ耐熱性が著しく

向上しており、さらに、高温溶融時の分解性が著しく低下し、また熱水中においても白化失透しないなど、総合的に優れた特徴を有するものである。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつてなんら制限されるものではない。

なお実施例中の各物性の測定法は次のとおりである。

- | | |
|---------------|---------------------------------------|
| (1) ビカツト軟化温度 | 荷重 1 Kg ASTM-D1525 |
| (2) アイゾット衝撃強度 | ASTM-D256 |
| (3) 溶液粘度 | キャノンフエンスケ型粘度管 (No. 200) 使用。 |
| (4) 金光線透過率 | 厚さ 2.5 mm の試料を ASTM-D-1003 に従つて測定。 |
| (5) 熱重量天秤 | 20℃/分の速度で昇温し加熱減量を測定。 |
| (6) 耐油性 | 箱型試料にサラダ油を滴たし、40℃、24時間放置後、クラックの有無を観察。 |
| (7) 屈折率 | ASTM D 542 に従つて測定。 |

メタクリル酸メチル 28 重量部との混合物及び過硫酸カリウム 0.1 重量部をイオン交換水 50 重量部に溶解した水溶液を (A-1) の場合と同様に添加、重合を行い、次いで後処理を行つて、粉体のグラフト共重合体 (A-2) を得た。

このグラフト共重合体 (A-2) の屈折率を測定したところ、1.520 であつた。

実施例 1

メタクリル酸メチル 37.2 重量部、スチレン 34.3 重量部、メタクリル酸 8.5 重量部、トルエン 20 重量部合計 100 重量部に対し、オクチルメルカプタン 0.05 重量部、1,1-ジターシャリーブチルパーオキシシクロヘキサノ 0.01 重量部を加えた混合液を調製する。この混合液を 112℃ の完全混合型重合器へ連続して供給して重合を行つた。固相分 4.2 重量部の重合反応液を連続して高温真空室へ供給して未反応物と溶剤の除去及び六員環酸無水物の生成を行つた。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位 40 重量部、スチレン単位 43 重量部、六員環

参考例 1 グラフト共重合体 (A-1) の製造

スチレン単位 35.5 重量部、ブタジエン単位 64.5 重量部から成るスチレン-ブタジエンゴム (GBR) ラテックスを固相分に換算して 60 重量部及びイオン交換水 100 重量部を反応器に仕込み、かきまぜ下にて、70℃ でスチレン 20 重量部とメタクリル酸メチル 20 重量部との混合物及び過硫酸カリウム 0.1 重量部をイオン交換水 50 重量部に溶解した水溶液を 7 時間にて連続的に添加しながら重合を行い、重合反応終了後、グラフト共重合体ラテックスを塩析脱水、乾燥して粉体のグラフト共重合体 (A-1) を得た。

このグラフト共重合体 (A-1) の屈折率を測定したところ、1.544 であつた。

参考例 2 グラフト共重合体 (A-2) の製造

スチレン単位 10 重量部、ブタジエン単位 90 重量部から成るスチレン-ブタジエンゴム (GBR) ラテックスを固相分に換算して 60 重量部及びイオン交換水 100 重量部を反応器に仕込み、かきまぜ下にて 70℃ で、スチレン 12 重量部とメタク

酸無水物単位 15 重量部、メタクリル酸単位 2 重量部であつた。またこの共重合体の屈折率は 1.542 この共重合体 10 重量部メチルエチルケトン溶液の 25℃ の粘度は 10.0 センチポイズであつた。この共重合体の圧縮成形片のビカツト軟化温度は 129℃ であつた。この共重合体 70 重量部とグラフト共重合体 (A-1) 30 重量部とをブレンドし 2 軸押出機で混練、押出しペレタイズを行つた。この樹脂組成物の性状を別表に示す。

実施例 2

メタクリル酸メチル 28 重量部、スチレン 13 重量部、メタクリル酸 24 重量部、エチレングリコールモノエチルエーテル 35 重量部合計 100 重量部に対し、オクチルメルカプタン 0.1 重量部、1,1-ジターシャリーブチルパーオキシ 3.3, 5-トリメチルシクロヘキサノ 0.01 重量部を加えた混合液を調製した。その他は実施例 1 と全く同様にして重合を行つて共重合体を得た。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位 30 重量部、スチレン単位 26 重量

6、六員環酸無水物単位36重量部、メタクリル酸単位8重量部であつた。またこの共重合体の屈折率は1.521、この共重合体の10重量部メチルエチルケトン溶液の25℃の粘度は6.8センチポイズであつた。この共重合体の圧縮成形片のピカット軟化温度は148℃であつた。この共重合体70重量部とグラフト共重合体(A-2)30重量部とをブレンドし、2軸押出機で混練、押出し、ペレタイズを行つた。この樹脂組成物の性状を別表に示す。

比較例

メタクリル酸メチル40重量部、スチレン40重量部、エチルベンゼン20重量部合計100重量部に対し、連鎖移動剤、重合開始剤その他重合条件は実施例1と全く同様に重合し、共重合体を得た。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位50重量部、スチレン単位50重量部であつた。このものの屈折率は1.540であつた。この共重合体の圧縮成形片のピカット軟化温度は110℃であつた。この共重合体70重

量部とグラフト共重合体(A-1)30重量部とをブレンドし、実施例1と同様に樹脂組成物を得た。このものの性状を別表に示す。

別表に示されるとおり、本発明による樹脂組成物は耐熱変形性、耐熱安定性に優れた透明耐衝撃性樹脂組成物であり、さらに熱水に対し安定で、耐油性にも優れるなど、総合的に優れた品質を有するものである。

	実施例1	実施例2	比較例
屈折率(25℃)			
グラフト共重合体	1.544	1.520	1.544
マトリックスポリマー	1.542	1.521	1.540
マトリックスポリマー組成 (重量部)			
メタクリル酸メチル単位	40	30	50
六員環単位	15	36	—
スチレン単位	43	26	50
メタクリル酸単位	2	8	—
マトリックスポリマーの 溶液粘度(センチポイズ)	9.3	6.5	7.9
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cmノッチ)	5.1	6.1	5.5
ピカット軟化温度(℃)	122	136	106
全光線透過率(%)	88	87	87
熱重量天秤 5%減量温度(℃)	376	355	303
射出成形機中樹脂滞留 5分後の成形時の分解 ガス発生の有無	無	無	有
射出成形片を100℃熱 水中1時間浸せき結果	透明	透明	白濁
耐油性	良好	良好	良好